

PCT/ 07 JAN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/007500 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 487/04,  
403/04, 235/26Hans, Joachim [DE/DE]; Jahnstrasse 36, 64285 Darm-  
stadt (DE). WEBER, Joachim [DE/DE]; Johannesallee  
13, 65929 Frankfurt am Main (DE). WACKER, Andreas  
[DE/DE]; Sedanstrasse 4, 68623 Lampertheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005968

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Juni 2003 (06.06.2003)(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus usw.; Clariant Service Gmbh,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

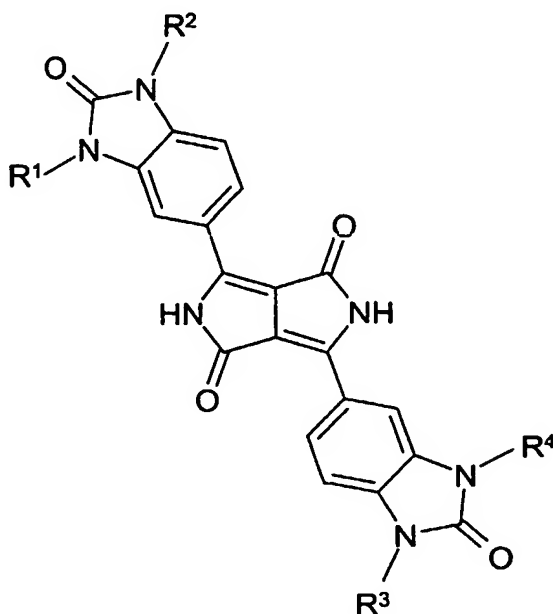
(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(30) Angaben zur Priorität:  
102 31 105.6 10. Juli 2002 (10.07.2002) DE(71) Anmelder (nur für US): CLARIANT GMBH [DE/DE];  
Brüningstrasse 50, 65959 Frankfurt am Main (DE).Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRIMM, Felix, W.  
[DE/DE]; Schillerstrasse 6, 65719 Hofheim (DE). METZ,Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL DIKETOPYRROLOPYRROLE PIGMENTS

(54) Bezeichnung: NEUE DIKETOPYRROLOPYRROLPIGMENTE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to diketopyrrolopyrroles of formula (I), in which R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently of one another represent a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl group or a substituted or unsubstituted phenyl group, whereby the phenyl group can be substituted by 1, 2, 3 or 4 substituents from the group C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy, CN, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, phenyl or (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) alkene phenyl, with the proviso that at least one of the groups R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, or R<sup>4</sup> represents one of the aforementioned substituted or unsubstituted phenyl groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Diketopyrrolopyrrole der Formel (I) worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest darstellen, wobei der Phenylrest durch 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, CN, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkylphenyl substituiert sein kann, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, oder R<sup>4</sup> einen der genannten substituierten oder unsubstituierten Phenylreste bedeutet.

## Beschreibung

### Neue Diketopyrrolopyrrolpigmente

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1,4-Diketopyrrol-[3,4-c]-pyrrole, im folgenden Diketopyrrolopyrrole genannt, die wertvolle Pigmente darstellen, sowie deren Herstellung und Verwendung zum Pigmentieren von hochmolekularen Materialien.
- 10 In EP-A-0 061 426 wird ein Verfahren zum Färben von hochmolekularem organischen Material in der Masse, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Diketopyrrolopyrrols, offenbart.

15 In EP-A-0 094 911 wird ein Verfahren zur Herstellung von Diketopyrrolopyrrolen offenbart.

Bei der Verwendung von Pigmenten zum Färben von hochmolekularen organischen Materialien werden hohe Anforderungen an die anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente gestellt, wie hohe

20 Farbstärke, gute Licht- und Wetterechtheit, bei Einsatz in Lacksystemen einwandfreie Überlackiererechtheiten, niedrige Viskosität der hochpigmentierten Lackkonzentrate (millbase) und insbesondere im Falle von Metalliclackierungen hohe Transparenz und brillante Farbtöne. Im Falle der Kunststoffeinfärbung wird gute Dispergierbarkeit verlangt, was z.B. in hohen Farbstärken zum Ausdruck

25 kommt. Auch in Drucksystemen sind hohe Farbstärken gefordert. Die Pigmente sollen möglichst universell einsetzbar sein.

Zahlreiche der in den oben genannten Schriften offenbarten Diketopyrrolopyrrole genügen jedoch nicht mehr den heutigen Anforderungen.

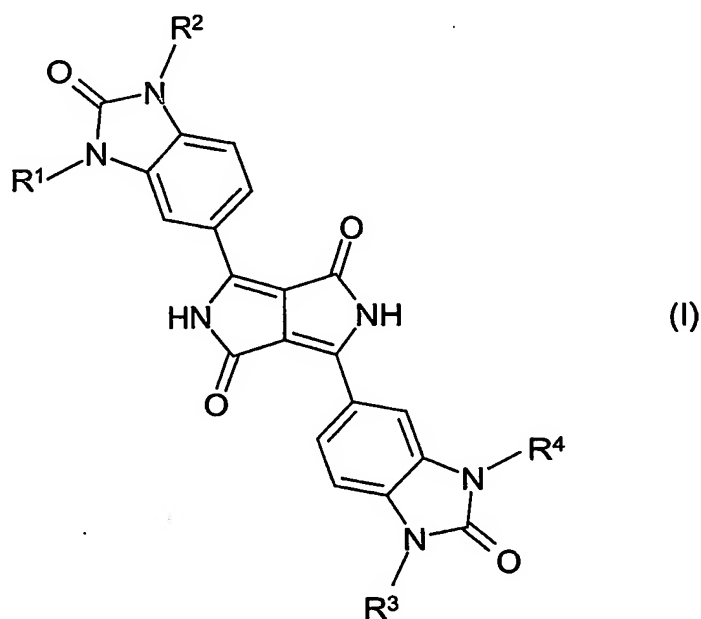
30

Es bestand daher die Aufgabe, neue Diketopyrrolopyrrolpigmente zu finden, die verglichen zu den bislang bekannten Diketopyrrolopyrrolpigmenten überlegene Eigenschaften besitzen.

Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch nachstehend definierte Diketopyrrolopyrrolpigmente gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung sind Diketopyrrolopyrrole der allgemeinen Formel (I),

5



worin

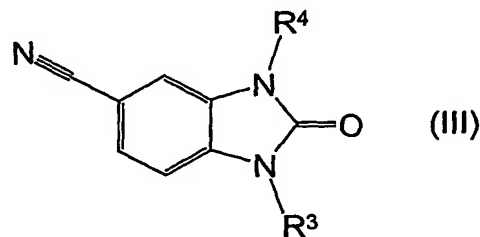
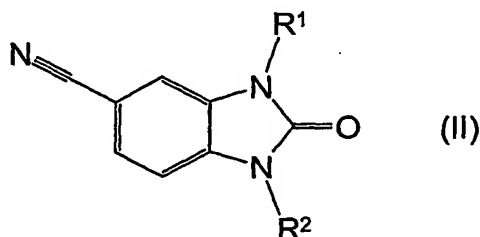
- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest darstellen, wobei der Phenylrest durch 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, CN, F, Cl, Br,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , S- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl oder ( $C_1$ - $C_2$ )-Alkylenphenyl substituiert sein kann,
- mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , oder  $R^4$  einen der genannten substituierten oder unsubstituierten Phenylreste bedeutet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Gemische aus zwei oder mehreren, z.B. 2 oder 3, Diketopyrrolopyrrolen der allgemeinen Formel (I).

- Vorzugsweise bedeuten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Phenyl oder Phenyl, das mit 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, CN, F, Cl, S-Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert ist.

Von besonderem Interesse sind symmetrische Diketopyrrolopyrrole der Formel (I), worin  $R^1$  und  $R^4$  gleich sind, und  $R^2$  und  $R^3$  gleich sind, insbesondere Diketopyrrolopyrrole der Formel (I), worin  $R^1$  und  $R^4$  jeweils eine Methyl- oder Ethylgruppe, und  $R^2$  und  $R^3$  gleich sind und jeweils einen Phenylrest, der  
5 unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, F, Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ , Phenyl oder Benzyl substituiert ist, darstellen.

Die erfindungsgemäßen Diketopyrrolopyrrolpigmente und die erfindungsgemäßen Gemische lassen sich durch Umsetzung eines Bernsteinsäurediesters mit einem  
10 Nitril der Formel (II) oder (III),



oder mit einem Gemisch von 2, 3 oder 4 verschiedenen Nitrilen der Formel (II)  
15 oder (III), in einem organischen Lösemittel in Gegenwart einer starken Base und anschließender Hydrolyse herstellen, wobei  $R^1$  bis  $R^4$  die obengenannten Bedeutungen haben.

Bei den zu verwendenden Bernsteinsäurediestern kann es sich um Dialkyl-, Diaryl-  
20 oder Monoalkylmonoarylester handeln, wobei auch die Bernsteinsäuredialkylester und -diarylester unsymmetrisch sein können. Bevorzugt werden symmetrische Bernsteinsäurediester, insbesondere symmetrische Bernsteinsäuredialkylester, verwendet. Liegt ein Bernsteinsäurediarylester oder -monoaryl-monoalkylester vor, so bedeutet Aryl insbesondere unsubstituiertes oder durch 1, 2 oder 3  
25 Substituenten aus der Gruppe Halogen, wie Chlor,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder tert.-Amyl, oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy, wie Methoxy oder Ethoxy, substituiertes Phenyl. Aryl bedeutet bevorzugt unsubstituiertes Phenyl. Handelt es sich um einen Bernsteinsäuredialkylester oder -monoalkyl-monoarylester, so kann Alkyl unverzweigt, verzweigt oder cyclisch sein, bevorzugt verzweigt, und

vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 5 C-Atome enthalten. Alkyl ist bevorzugt sek.- oder tert.-Alkyl, wie z.B. Isopropyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Cyclohexyl, Heptyl, 2,2-Dimethylhexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl oder Octadecyl.

- 5 Beispiele für Bernsteinsäurediester sind Bernsteinsäure-dimethylester, -diethylester, -dipropylester, -dibutylester, -dipentylester, -dihexylester, -diheptylester, -dioctylester, -diisopropylester, -di-sec.-butylester, -di-tert.-butylester, -di-tert.-amylester, -di-[1,1-dimethylbutyl]-ester, -di-[1,1,3,3-tetramethylbutyl]-ester, -di-[1,1-dimethylpentyl]-ester, -di-[1-methyl-1-ethyl-butyl]-
- 10 ester, -di-[1,1-diethylpropyl]-ester, -diphenylester, -di-[4-methylphenyl]-ester, -di-[2-methylphenyl]-ester, -di-[4-chlorphenyl]-ester, -di-[2,4-dichlorphenyl]-ester, -monoethylmonophenylester, -dicyclohexylester.

Insbesondere werden symmetrische Bernsteinsäuredialkylester verwendet, worin Alkyl verzweigt ist und 3 bis 5 C-Atome enthält.

15

Die Bernsteinsäurediester und die Nitrile sind bekannte Verbindungen und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

20

Die Menge des eingesetzten Nitrils bzw. die Gesamtmenge der eingesetzten Nitrile sollte stöchiometrisch, bezogen auf die Menge an Bernsteinsäurediester, sein, das sind 2 Mol Nitril auf 1 Mol Bernsteinsäurediester. Es hat sich jedoch als günstig erwiesen, einen Überschuss an Nitril oder an Bernsteinsäurediester einzusetzen, um höhere Ausbeuten zu erzielen. Zweckmäßigerweise werden, bezogen auf die stöchiometrischen Mengen, bis zu 10-fache Überschüsse an Nitril

25 oder an Bernsteinsäurediester eingesetzt, bevorzugt bis zu 5-fache Überschüsse, insbesondere bis zu 3-fache Überschüsse. Überschüssiges Nitril kann zurückgewonnen werden.

30

Die Umsetzung des Bernsteinsäurediesters mit dem Nitril wird in einem organischen Lösemittel durchgeführt. Als Lösemittel eignen sich beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie

n-Pentanol oder 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol oder 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol, oder Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Glycerin, oder Polyglykole, wie Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole, Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Dioxan, Glykoether, wie Monomethyl- oder Monoethylether des Ethylen- oder Propylenglykols, Diethylenglykol-monomethylether oder Diethylenglykol-monoethylether, Butylglykole oder Methoxybutanol, dipolar-aprotische Lösemittel, beispielsweise Säureamide wie Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, Harnstoffderivate wie Tetramethylharnstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Benzol oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol oder 1,2,4-Trichlorbenzol, aromatische N-Heterocyclen, wie Pyridin, Picolin oder Chinolin, sowie Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Zweckmäßigerweise werden 2 bis 25 Gew.-Teile Lösemittel auf 1 Gew.-Teil der Reaktionsteilnehmer verwendet. Die Menge sollte ausreichen, um eine rührbare Suspension zu gewährleisten. Zudem ist es auch möglich, das umzusetzende Nitril der Formel (II) bzw. (III) gleichzeitig als Lösemittel zu verwenden, falls es in dem Temperaturbereich flüssig ist, in dem die Umsetzung erfolgt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt ein Alkohol als Lösemittel verwendet, insbesondere ein sekundärer oder tertiärer Alkohol. Bevorzugte tertiäre Alkohole sind tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol.

Es können auch Gemische der Lösemittel eingesetzt werden, insbesondere der bevorzugten sekundären und tertiären Alkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol oder Xylol, oder mit durch Halogen substituiertem Benzol, wie Chlorbenzol.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart einer starken Base durchgeführt. Geeignete starke Basen sind insbesondere die Alkalimetalle selbst, wie Lithium, Natrium oder Kalium, oder Alkaliamide, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumamid, oder Alkalihydride, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydrid, oder

Erdalkali- oder Alkalialkoholate, die sich insbesondere von primären, sekundären oder tertiären aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen ableiten, wie z.B.

Lithium-, Natrium- oder Kaliummethyllat, -ethylat, -n-propylat, -isopropylat, n-butylat, -sek.-butylat, -tert.-butylat, -2-methyl-2-butylat, -2-methyl-2-pentylat, -3-methyl-3-pentylat, -3-ethyl-3-pentylat. Auch Gemische der genannten Basen können verwendet werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als starke Base bevorzugt

Alkalialkoholate verwendet, wobei Alkali insbesondere Natrium oder Kalium bedeutet, und das Alkoholat sich bevorzugt von einem sekundären oder tertiären

Alkohol ableitet. Besonders bevorzugte starke Basen sind daher z.B. Natrium- oder Kalium-isopropylat, -sek.-butylat, -tert.-butylat und -tert.-amylat. Dabei können die Alkalialkoholate auch in situ hergestellt werden, indem der entsprechende Alkohol mit dem Alkalimetall, Alkalihydrid oder Alkaliamid umgesetzt wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die starke Base in einer Menge von 0,1 bis 10 Mol, bevorzugt 1,9 bis 5,0 Mol, bezogen auf 1 Mol des im Unterschuss eingesetzten Reaktionspartners, eingesetzt werden. Obwohl grundsätzlich stöchiometrische Mengen an Base genügen, beeinflusst in vielen Fällen ein Basenüberschuss die Ausbeute günstig.

Die erfindungsgemäße Umsetzung des Bernsteinsäurediesters mit den Nitrilen der Formel (II) oder der Formel (III) wird insbesondere bei einer Temperatur von 60 bis 200°C, vorzugsweise 80 bis 140°C, durchgeführt, gegebenenfalls unter Druck.

Zur Umsetzung können die einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden, vorzugsweise bei Reaktionstemperatur. Es ist auch möglich, bei tieferer Temperatur alle Komponenten vorzulegen und dann das Gemisch in den Bereich der Reaktionstemperatur zu erwärmen. Eine bevorzugte

Ausführungsform, die sich in der Regel besonders günstig auf die Ausbeute auswirkt, besteht darin, dass das umzusetzende Nitril zusammen mit der Base

vorgelegt wird und der Bernsteinsäurediester im Bereich der Reaktionstemperatur zudosiert wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass der Bernsteinsäurediester und das umzusetzende Nitril gleichzeitig zur vorgelegten

Base bei Reaktionstemperatur zugesetzt werden. Es ist möglich, das erfindungsgemäße Verfahren batchweise oder kontinuierlich durchzuführen.

Insbesondere bei Bernsteinsäurediestern mit niederen Alkylresten und bei Alkoholaten, die sich aus niederen Alkoholen ableiten, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder tert.-Butanol, kann es sich als notwendig erweisen, den bei der Umsetzung entstehenden niederen Alkohol laufend aus dem Reaktionsmilieu zu entfernen, um höhere Ausbeuten zu erzielen.

Wird als Lösemittel ein Alkohol und als Base ein Alkoholat verwendet, so kann es vorteilhaft sein, einen Alkohol und ein Alkoholat mit gleichen Alkylteilen zu wählen.

Ebenso vorteilhaft kann es sein, wenn zudem noch der Bernsteinsäurediester ebensolche Alkylgruppen enthält.

Zur Hydrolyse des Umsetzungsproduktes können als Hydrolysemittel Wasser, ein oder mehrere organische, protische Lösemittel, oder ein oder mehrere Säuren verwendet werden. Als protische Lösemittel kommen z.B. Alkohole, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methanol oder Ethanol, in Betracht. Als Säuren kommen organische Säuren, wie z.B. aliphatische oder aromatische Carbon- oder Sulfonsäuren, in Betracht, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Hexansäure, Oxalsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Phenylelessigsäure, Benzolsulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, sowie anorganische Säuren, wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Vorzugsweise wird zur Hydrolyse eine organische Säure, insbesondere eine aliphatische Carbonsäure, wie Essigsäure und Ameisensäure, benutzt. Es können auch Wasser, organisches protisches Lösemittel und/oder Säure in beliebigen Kombinationen verwendet werden. Die Hydrolyse kann auch in Gegenwart von organischen aprotischen Lösemitteln durchgeführt werden.

Die Hydrolyse kann direkt durch Zugabe eines Hydrolysemittels zur Reaktionssuspension, oder indirekt, durch Zugabe der Reaktionssuspension zum Hydrolysemittel, geschehen. Die Hydrolysemittel Wasser, organisches, protisches Lösemittel und Säure können in beliebiger Reihenfolge und auch als Mischungen zugegeben und/oder vorgelegt werden. Auch eine gleichzeitige Zugabe einzelner Komponenten zu einer Vorlage ist möglich, beispielsweise können Säure und die



Reaktionssuspension gleichzeitig zum vorgelegten Wasser und/oder Alkohol gegeben werden.

Es kann von Vorteil sein, einen Puffer während der Hydrolyse zu verwenden, wie beispielsweise einen Phosphat-, Acetat-, Citronensäure- oder Triethanolamin-

5 Puffer.

Die Temperatur bei der Hydrolyse kann -20°C bis 200°C betragen, bevorzugt -5 bis 180°C, insbesondere 0 bis 160°C, gegebenenfalls findet die Hydrolyse unter Druck statt. Dabei können Reaktionssuspension und Hydrolysemittel auch unterschiedliche Temperatur haben. Beispielsweise kann die Hydrolyse auch

10 mittels Wasserdampf geschehen.

Die Gesamtmenge an Hydrolysemittel beträgt zweckmäßigerweise eine mindestens stöchiometrische Menge bezogen auf Base. Beispielsweise kann Wasser und/oder ein organisches, protisches Lösemittel zwischen 0,5 und 50 Gew.-Teilen auf 1 Teil des entstandenen Pigments eingesetzt werden. Die

15 Säure wird zweckmäßigerweise in 0,1 bis 10-fachem molarem Überschuss, bezogen auf Base, eingesetzt. Liegt nach der Hydrolyse eine wasserhaltige Suspension vor, kann der pH sowohl im alkalischen, neutralen als auch im sauren Bereich liegen.

20 Je nach Verfahrensweise fällt bei der Hydrolyse das Diketopyrrolopyrrol der Formel (I) als Pigment, feinteiliges Präpigment oder grobkristallines Rohpigment aus. Nach der Hydrolyse vorliegende Pigmente können in üblicher Weise durch Filtration isoliert werden. Vor der Isolierung des Pigments kann das Lösemittel destillativ, gegebenenfalls unter reduziertem Druck, oder auch durch

25 Wasserdampfdestillation entfernt werden. Dies kann bereits während der Hydrolyse geschehen.

Präpigmente und Rohpigmente müssen noch einer Nachbehandlung unterzogen werden. Dazu kann die Hydrolysesuspension direkt eingesetzt werden, das

30 Pigment kann aber auch zuerst isoliert und dann nachbehandelt werden.

Die Nachbehandlung kann eine thermische Nachbehandlung in Wasser und/oder organischem Lösemittel bei beliebigem pH und bei einer Temperatur von 50 bis 250°C, vorzugsweise von 80 bis 190°C, gegebenenfalls unter Druck, für 10

Minuten bis 48 Stunden, vorzugsweise für 30 Minuten bis 8 Stunden, oder eine Mahlung, oder eine Kombination dieser beiden Prozesse sein.

Die Mahlung kann sowohl durch Trocken- als auch durch Nassmahlung erfolgen.

Für die Trockenmahlung eignen sich alle diskontinuierlichen und kontinuierlichen

- 5 Schwing- oder Rollmühlen und für die Nassmahlung alle diskontinuierlichen und kontinuierlichen Rührwerkskugel-, Roll- und Schwingmühlen sowie Kneten. Die Nassmahlung findet in Wasser und/oder organischem Lösemittel bei beliebigem pH statt.

Bevorzugt wird eine Nassmahlung mit hohem Energieeintrag durchgeführt, z.B.

- 10 auf einer Rührwerkskugelmühle mit einer Leistungsdichte von über 1,0 kW pro Liter Mahlraum und einer Rührwerksumfangsgeschwindigkeit von über 12 m/s.

Die Zugabe des Hydrolysemittels oder der Reaktionssuspension kann auch portionsweise und sequentiell erfolgen, so dass zwischen den einzelnen Portionen eine Zwischenbehandlung, wie beispielsweise ein längeres Rühren,

- 15 gegebenenfalls unter erhöhter Temperatur, erfolgen kann.

Vorzugsweise wird zur Nachbehandlung die Hydrolysesuspension ohne Zwischenisolierung des Diketopyrrolopyrrols verwendet.

Zur Verbesserung der coloristischen Eigenschaften und zur Erzielung bestimmter

- 20 anwendungstechnischer Effekte können Hilfsmittel wie beispielsweise Tenside, pigmentäre und nichtpigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine
- 25 Kombination davon eingesetzt werden.

Die Zugabe von Hilfsmitteln kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor, während oder nach der Umsetzung, Hydrolyse und/oder Nachbehandlung erfolgen, auf einmal oder in mehreren Portionen.

Die Gesamtmenge der zugegebenen Hilfsmittel kann 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt

- 30 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Diketopyrrolopyrrolpigment, betragen.

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht. Bevorzugt sind solche Tenside oder Mischungen von Tensiden, die nicht schäumen.

- 5 Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Fettsäureamid-polyglykoethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester,
- 10 Fettalkoholpolyglykoethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und
- 15 Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.
- Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykoether, Fettamine,
- 20 von Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.
- Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurepolyglykoester, Betaine, wie Fettsäureamid-
- 25 N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykoethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykoether in Betracht.
- 30 Mit nichtpigmentären Dispergiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell nicht durch chemische Modifikation von organischen Pigmenten abgeleitet sind. Sie werden als Dispergiermittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden

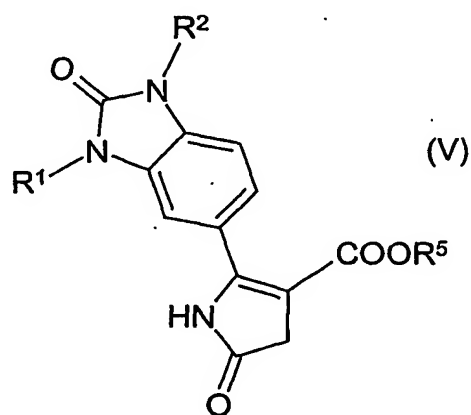
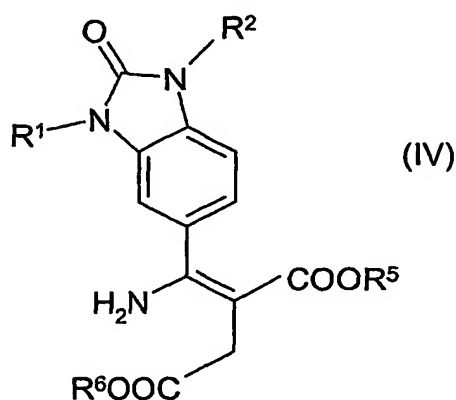
Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse sein, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein. Nichtpigmentäre Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperser<sup>®</sup>, Avecia; Disperbyk<sup>®</sup>, Byk, Efka<sup>®</sup>, Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren Estern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Kammdispergiermittel aus Polyestern und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiermittel. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

Mit pigmentären Dispergiermitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische

Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige Pigmentdispergatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfosäureestergruppenhaltige Pigmentdispergatoren, Ether- oder Thioethergruppenhaltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppenhaltige Pigmentdispergatoren.

Gemische von Verbindungen der Formel (I) können auch durch gemeinsame Hydrolyse von unabhängig voneinander hergestellten, verschiedenen Reaktionslösungen hergestellt werden, mit oder ohne vorherige Mischung der Reaktionslösungen, oder auch durch gemeinsames Umfällen von zwei oder mehr Verbindungen der Formel (I).

Unsymmetrisch substituierte Diketopyrrolopyrrole der Formel (I) können auch hergestellt werden, in dem an Stelle der Umsetzung von Nitril mit Bernsteinsäurediester ein Ester der Formel (IV) oder der Formel (V),



mit einem Nitril der Formel (III) in einem organischen Lösemittel in Gegenwart einer starken Base und anschließender Hydrolyse umgesetzt wird, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die angegebene Bedeutung haben und R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> einen gegebenenfalls

substituierten Alkyl- oder Arylrest, vorzugsweise die bei den Bernsteinsäurediestern genannten Esterreste, bedeuten.

5 Dabei kann die Umsetzung analog den für die Umsetzung von Bernsteinsäurediestern mit Nitril beschriebenen Bedingungen durchgeführt werden.

Die Ester der Formel (IV) und der Formel (V) können analog den in US-B1-6,207,697 oder WO 00/34248 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

10

Die erfindungsgemäßen Diketopyrrolopyrrolpigmente können als vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

15

Die erfindungsgemäßen Diketopyrrolopyrrolpigmente zeichnen sich besonders in Lacken durch hervorragende coloristische und rheologische Eigenschaften aus, insbesondere durch eine hervorragende Rheologie, hohe Transparenz, gutes Glanzverhalten, hohe Farbstärke, einwandfreie Überlackierechtheiten sowie sehr  
20 gute Licht- und Wetterechtheit. Sie können in lösemittelhaltigen und in wässrigen Systemen eingesetzt werden. Auch in Kunststoffen und Drucksystemen zeigen sie gute Eigenschaften und sind somit universell einsetzbar.

Die erfindungsgemäß hergestellten Diketopyrrolopyrrolpigmente lassen sich zum  
25 Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

30 Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmenten pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze,

beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und

Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen,

Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester,

5 Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von

Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß

10 erhaltenen Pigmente als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmente in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% ein.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind auch geeignet als Farbmittel in

15 elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und

Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-,

20 Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

25 Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmente geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

30 Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit

- carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze,
- 5 Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmente als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

- 10 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen.
- Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).
- 15 Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.
- "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer
- 20 oder mehrerer erfindungsgemäß hergestellter Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.
- Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C
- 25 liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-%
- 30 Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.
- Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.



Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmente auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung sowie für elektronische Tinten („electronic inks“) geeignet.

- 5 Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Kunststoffgebiet wurde aus der Vielzahl der bekannten Kunststoffe Weichpolyvinylchlorid (PVC) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Drucksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten Drucksysteme ein Tiefdrucksystem auf

- 10 Nitrocellulosebasis (NC) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwässrigen Dispersion (HS), ein wässriger Lack auf Polyurethanbasis

- 15 (PUR), sowie ein Alkyd-Melaminharz-Lack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes ausgewählt.

Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtons erfolgte nach DIN 55986.

Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (millbase-Rheologie) wurde

- 20 visuell anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet.

- |    |                    |
|----|--------------------|
| 5  | dünnflüssig        |
| 4  | flüssig            |
| 3  | dickflüssig        |
| 25 | 2. leicht gestockt |
| 1  | gestockt           |

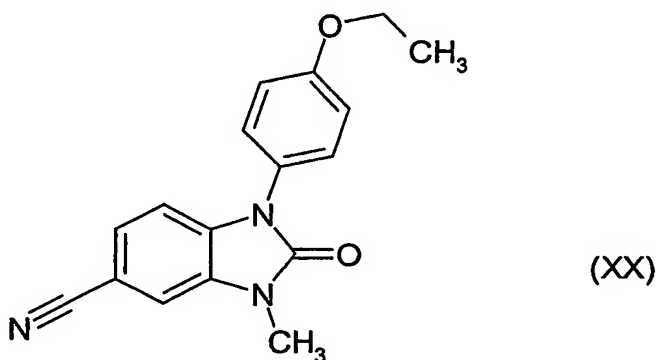
Die Bestimmung der Überlackierbarkeit erfolgte nach DIN 53221.

- 30 Die Bestimmung der Viskosität erfolgte nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und Prozente jeweils Gewichtsprozente.

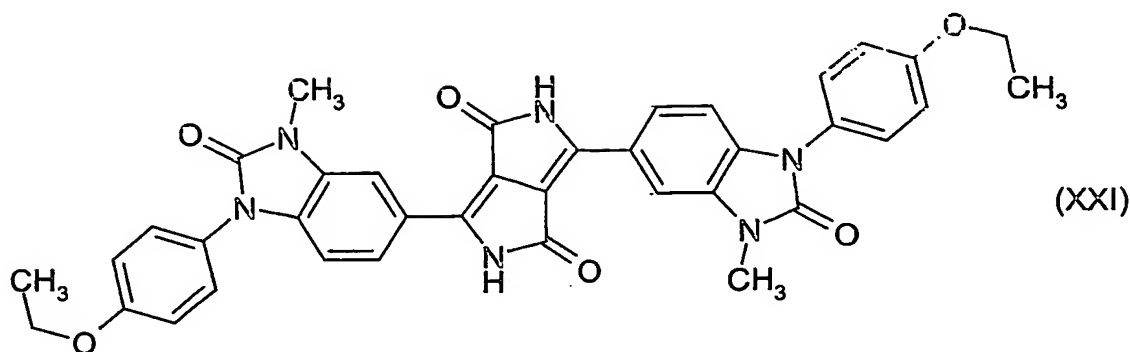
Beispiel 1a

- 5 In einem Vierhalskolben werden 252,8 Teile tert.-Amylalkohol wasserfrei vorgelegt. Nach Eintragen von 23 Teilen Natrium wird unter Rückfluss so lange gerührt, bis das Natrium umgesetzt ist. Bei 100°C werden 58,6 Teile des Nitrils der Formel (XX)



10

- eingetragen. Innerhalb von 2 Stunden werden bei 100°C 30,4 Teile Bernsteinsäurediisopropylester zugetropft. Dann wird 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionssuspension auf 80°C wird sie auf eine
- 15 Mischung aus 300 Teilen Wasser und 400 Teilen Methanol von 25°C gegossen. Die Hydrolysesuspension wird 6,5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 320 Teile Methanol zugegeben und verrührt, dann wird die Suspension filtriert, das Pigment mit Methanol gewaschen. Der Presskuchen wird in 1280 Teilen Methanol suspendiert und verrührt, die
- 20 Suspension wird filtriert, das Pigment mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.
- Man erhält 36,6 Teile Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel (XXI).

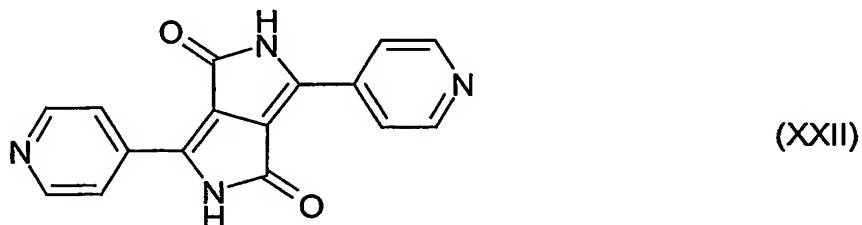


Das Pigment liefert im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen mit reinem, orangem Farbton und einwandfreier Überlackierbarkeit. Die

- 5 Metalllackierung ist brillant und farbstark und hat einen goldgelben Farbton. Im PUR-Lack erhält man brillante, farbstarke Metalllackierungen mit goldgelbem Farbton, die Rheologie ist sehr gut und wird mit 5 bewertet.

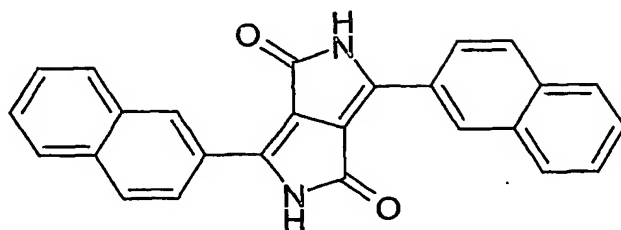
Beispiel 1b (Vergleichsbeispiel)

10



- Das Diketopyrrolopyrrol der Formel (XXII) wurde gemäß EP 94911, Beispiel 12, hergestellt und gegen das Diketopyrrolopyrrol der Formel (XXI), hergestellt gemäß Beispiel 1a, verglichen. Im HS-Lack sind die Lackierungen wesentlich deckender, farbschwächer und haben einen bräunlich-roten und wesentlich trüberen Farbton. Auch die Wetterbeständigkeit ist schlechter. Im PUR-Lack wird die Rheologie lediglich mit 2 bis 3 bewertet.
- 15

## Beispiel 1c (Vergleichsbeispiel)

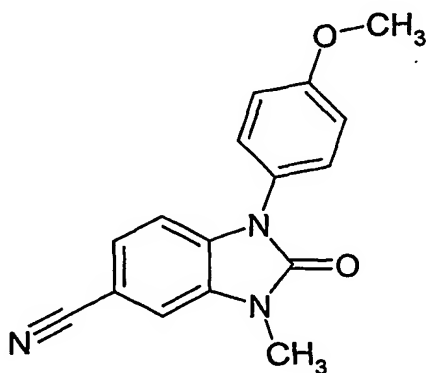


(XXIII)

- 5 Das Diketopyrrolopyrrol der Formel (XXIII) wurde gemäß EP 94911, Beispiel 14, hergestellt und gegen das Diketopyrrolopyrrol der Formel (XXI), hergestellt gemäß Beispiel 1a, verglichen. Im HS-Lack sind die Lackierungen wesentlich deckender und haben einen bräunlich-violetten und wesentlich trüberen Farbton. Der Metallic-Lack ist farbschwach mit grau-braunem Farbton. Auch im PUR-Lack erhält man  
10 eine ähnliche, deutlich unterlegene Coloristik.

## Beispiel 2

- In einem Vierhalskolben werden 189,6 Teile tert-Amylalkohol wasserfrei vorgelegt. Nach Eintragen von 17,3 Teilen Natrium wird unter Rückfluss so lange gerührt, bis  
15 das Natrium umgesetzt ist. Bei 100°C werden 41,9 Teile des Nitrils der ...  
Formel (XXIV)

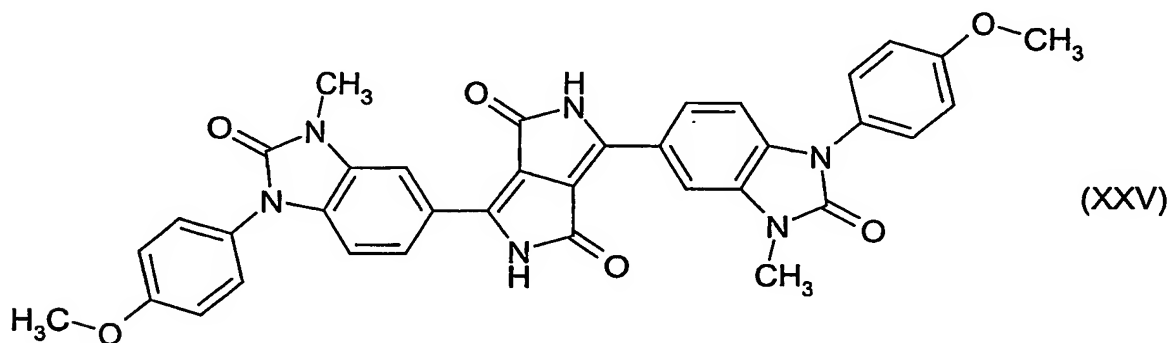


(XXIV)

- 20 eingetragen. Innerhalb von 2 Stunden werden bei 100°C 22,8 Teile Bernsteinsäurediisopropylester zugetropft. Dann wird 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionssuspension auf 80°C wird sie auf eine Mischung aus 225 Teilen Wasser und 300 Teilen Methanol von 25°C gegossen.

Die Hydrolysesuspension wird 6,5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 240 Teile Methanol zugegeben und verrührt, dann wird die Suspension filtriert, das Pigment mit Methanol gewaschen. Der Presskuchen wird in 960 Teilen Methanol suspendiert und verrührt, die Suspension wird filtriert, das Pigment mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 26,8 Teile Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel (XXV).

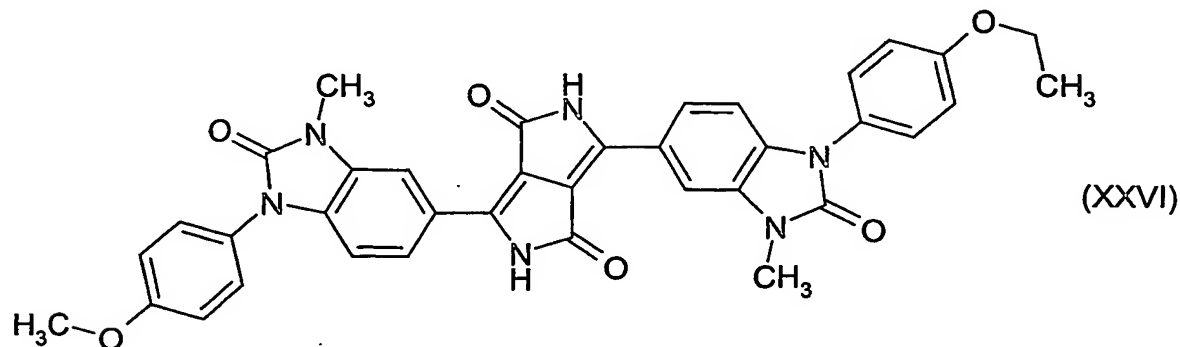


Das Pigment liefert im HS-Lack transparente Lackierungen mit reinem, orangen Farbton und einwandfreier Überlackierbarkeit.

### Beispiel 3

In einem Vierhalskolben werden 189,6 Teile tert.-Amylalkohol wasserfrei vorgelegt. Nach Eintragen von 17,3 Teilen Natrium wird unter Rückfluss so lange gerührt, bis das Natrium umgesetzt ist. Bei 100°C werden 5 Teile des Nitrils der Formel (XXIV) und 38,6 Teile des Nitrils der Formel (XX) eingetragen. In 2 Stunden werden bei 100°C 22,8 Teile Bernsteinsäurediisopropylester zugetropft. Dann wird 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionssuspension auf 80°C wird sie auf eine Mischung aus 225 Teilen Wasser und 300 Teilen Methanol von 25°C gegossen. Die Hydrolysesuspension wird 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 240 Teile Methanol zugegeben und verrührt, dann wird die Suspension filtriert, das Pigment mit Methanol gewaschen. Der Presskuchen wird in 960 Teilen Methanol suspendiert und verrührt, die Suspension wird filtriert, das Pigment mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 25,9 Teile Diketopyrrolopyrrolpigment, dass aus einem Gemisch von Pigmenten der Formel (XXI), (XXV) und (XXVI)



5

besteht. Das Pigment liefert im PUR-Lack transparente Lackierungen mit bordofarbenen Farbton und einwandfreier Überlackieretheit. Im Gegensatz dazu zeigt ein handelsübliches Pigment P.R.255, hergestellt gemäß dem in EP 94911 offenbarten Verfahren, eine ungenügende Überlackieretheit im PUR-Lack.

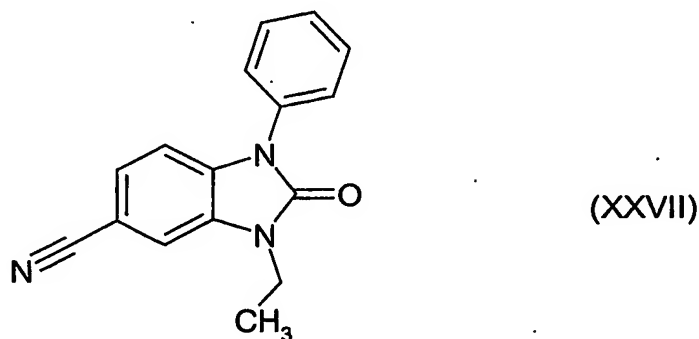
10

#### Beispiel 4

In einem Vierhalskolben werden 176 Teile tert.-Amylalkohol wasserfrei vorgelegt. Nach Eintragen von 13,8 Teilen Natrium wird unter Rückfluss so lange gerührt, bis das Natrium umgesetzt ist. Bei 100°C werden 39,5 Teile des Nitrils der

15

Formel (XXVII)



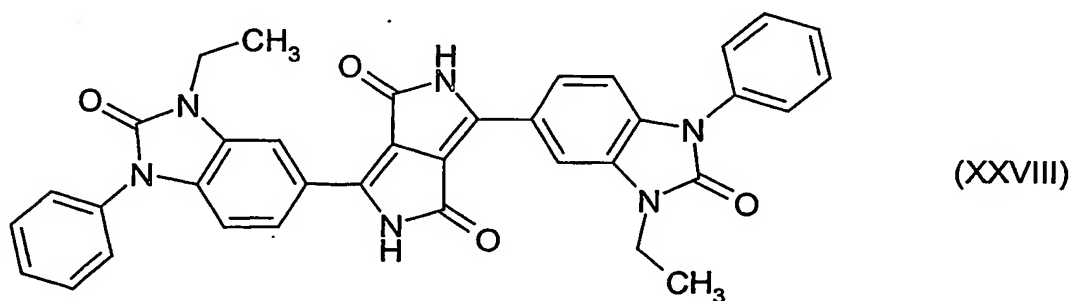
eingetragen. Innerhalb von 5 Stunden werden bei 100°C 22,7 Teile Bernsteinsäurediisopropylester zugetropft. Dann wird 1 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionssuspension auf 80°C wird sie auf 430 Teile Wasser von 40°C gegossen. Die Hydrolysesuspension wird 4,5 Stunden unter

20

Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 670 Teile Methanol zugegeben und verrührt, dann wird die Suspension filtriert, das Pigment mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Man erhält 32,8 Teile Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel (XXVIII).

5

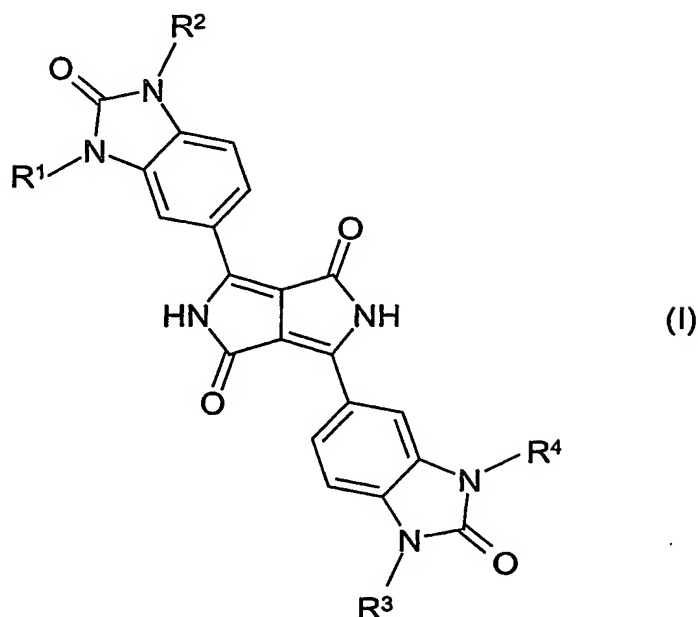


Das Pigment liefert im AM-Lack deckende und farbstarke Lackierungen mit gelbstichig-rotem Farbton und einwandfreier Überlackierechtheit, die Viskosität beträgt 3 sec. In PVC werden farbstarke Färbungen mit orangem, im NC-Druck werden farbstarke Färbungen mit gelbstichig-rotem Farbton erhalten.

10

## Patentansprüche:

## 1. Diketopyrrolopyrrol der Formel (I)



5

worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest darstellen, wobei der Phenylrest durch 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, CN, F, Cl, Br,  $NO_2$ ,  $CF_3$ , S- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl oder ( $C_1$ - $C_2$ )-Alkylphenyl substituiert sein kann,

10

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , oder  $R^4$  einen der genannten substituierten oder unsubstituierten Phenylreste bedeutet.

15

2) Diketopyrrolopyrrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^1$  und  $R^4$  gleich sind, und die Reste  $R^2$  und  $R^3$  gleich sind.

3) Diketopyrrolopyrrol nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Phenyl oder Phenyl, das mit 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, CN, F, Cl, S-Methyl, Phenyl oder Benzyl substituiert ist, bedeuten.

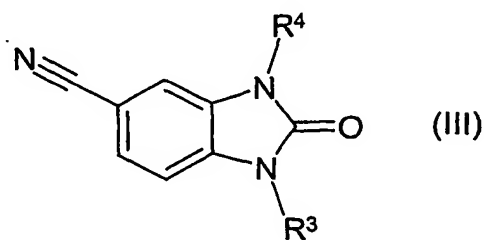
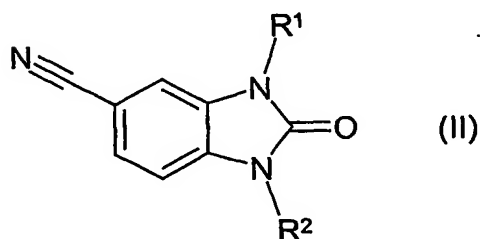
20



- 4) Diketopyrrolopyrrol nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  und  $R^4$  jeweils eine Methyl- oder Ethylgruppe, und  $R^2$  und  $R^3$  jeweils einen gleichen Phenylrest, der unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, F, Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ , Phenyl oder Benzyl substituiert ist, darstellen.

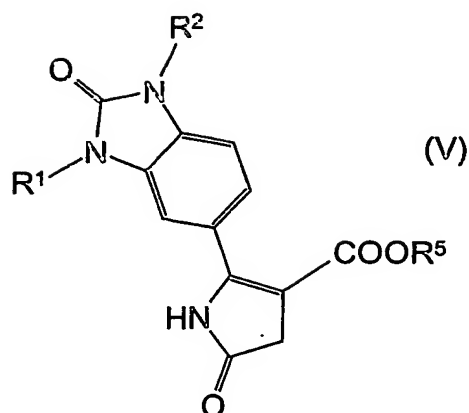
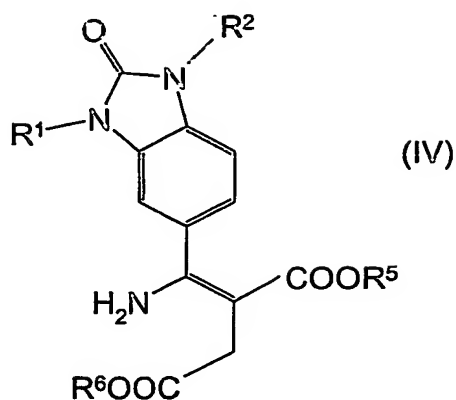
- 5) Gemisch aus zwei oder mehreren Diketopyrrolopyrrolen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.

- 10 6) Verfahren zur Herstellung von Diketopyrrolopyrrolen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Bernsteinsäurediester mit einem Nitril der Formel (II) oder (III), oder mit einem Gemisch von 2, 3 oder 4 verschiedenen Nitrilen der Formel (II) oder (III)



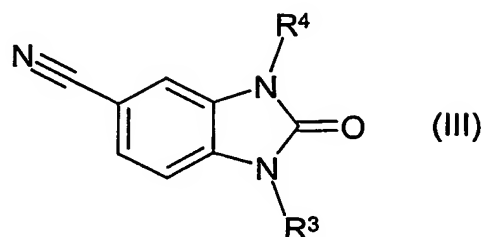
in einem organischen Lösemittel in Gegenwart einer starken Base und anschließender Hydrolyse umgesetzt wird.

- 20 7) Verfahren zur Herstellung von Diketopyrrolopyrrolen der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ester der Formeln (IV) oder (V)



worin  $R^5$  und  $R^6$  einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest darstellen,

5 mit einem Nitril der Formel (III)



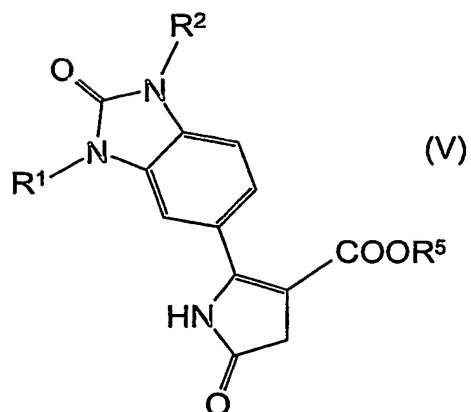
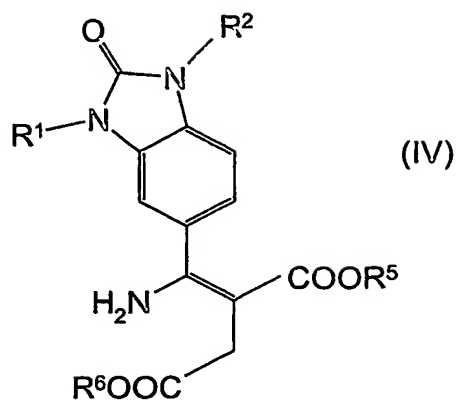
10 in einem organischen Lösemittel in Gegenwart einer starken Base und anschließender Hydrolyse umgesetzt wird.

8) Verwendung von Diketopyrrolopyrrol nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft, vorzugsweise von  
15 Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, oder von elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Farbfiltern sowie von Tinten und Druckfarben.

9) Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Tinte eine Inkjet-Tinte ist.

20

10) Verbindung der Formel (IV) oder (V)



5      worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Arylrest darstellen  
und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in den Ansprüchen 1 bis 4 genannten Bedeutungen haben.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.  
PCT/EP 03/05968

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D487/04 C07D403/04 C07D235/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | EP 0 094 911 A (CIBA GEIGY AG)<br>23 November 1983 (1983-11-23)<br>cited in the application<br>the whole document | 1-5                   |
| X          | EP 0 133 156 A (CIBA GEIGY AG)<br>13 February 1985 (1985-02-13)<br>the whole document                             | 1-5                   |
| A          | EP 0 755 933 A (CIBA GEIGY AG)<br>29 January 1997 (1997-01-29)<br>the whole document                              | 1-5                   |
| A          | EP 0 098 808 A (CIBA GEIGY AG)<br>18 January 1984 (1984-01-18)<br>the whole document                              | 1-5                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2003

Date of mailing of the international search report

24/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Daacke, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No.  
PCT/EP 03/05968

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0094911                                | A | 23-11-1983          | AT 22104 T                 | 15-09-1986          |
|   |   |                     | AU 568298 B2               | 24-12-1987          |
|   |   |                     | AU 1444783 A               | 24-11-1983          |
|   |   |                     | BR 8302570 A               | 17-01-1984          |
|   |   |                     | CA 1236105 A1              | 03-05-1988          |
|   |   |                     | CS 236794 B2               | 15-05-1985          |
|   |   |                     | DD 209832 A5               | 23-05-1984          |
|   |   |                     | DD 209832 C4               | 18-12-1985          |
|   |   |                     | DE 3366011 D1              | 16-10-1986          |
|   |   |                     | DK 217683 A ,B,            | 18-11-1983          |
|   |   |                     | EP 0094911 A2              | 23-11-1983          |
|   |   |                     | ES 8406482 A1              | 01-11-1984          |
|   |   |                     | HU 190489 B                | 29-09-1986          |
|   |   |                     | JP 1746176 C               | 25-03-1993          |
|   |   |                     | JP 4025273 B               | 30-04-1992          |
|   |   |                     | JP 58210084 A              | 07-12-1983          |
|   |   |                     | KR 9006751 B1              | 20-09-1990          |
|   |   |                     | PL 242009 A1               | 13-08-1984          |
|   |   |                     | SU 1225489 A3              | 15-04-1986          |
|   |   |                     | US 4579949 A               | 01-04-1986          |
|   |   |                     | ZA 8303468 A               | 29-02-1984          |
| EP 0133156                                | A | 13-02-1985          | CA 1230341 A1              | 15-12-1987          |
|   |   |                     | DE 3484782 D1              | 14-08-1991          |
|   |   |                     | EP 0133156 A2              | 13-02-1985          |
|   |   |                     | JP 1758542 C               | 20-05-1993          |
|   |   |                     | JP 4042431 B               | 13-07-1992          |
|   |   |                     | JP 60035056 A              | 22-02-1985          |
|   |   |                     | US 4585878 A               | 29-04-1986          |
| EP 0755933                                | A | 29-01-1997          | US 4666455 A               | 19-05-1987          |
|   |   |                     | CA 2179582 A1              | 23-12-1996          |
|   |   |                     | DE 59608944 D1             | 02-05-2002          |
|   |   |                     | EP 0755933 A1              | 29-01-1997          |
|   |   |                     | JP 9025424 A               | 28-01-1997          |
| EP 0098808                                | A | 18-01-1984          | US 5817832 A               | 06-10-1998          |
|   |   |                     | DE 3367931 D1              | 15-01-1987          |
|   |   |                     | EP 0098808 A2              | 18-01-1984          |
|   |   |                     | JP 1735782 C               | 26-02-1993          |
|   |   |                     | JP 4014144 B               | 11-03-1992          |
|   |   |                     | JP 59024758 A              | 08-02-1984          |
|   |   |                     | US 4613669 A               | 23-09-1986          |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D487/04 C07D403/04 C07D235/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                 | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | EP 0 094 911 A (CIBA GEIGY AG)<br>23. November 1983 (1983-11-23)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument | 1-5                |
| X          | EP 0 133 156 A (CIBA GEIGY AG)<br>13. Februar 1985 (1985-02-13)<br>das ganze Dokument                              | 1-5                |
| A          | EP 0 755 933 A (CIBA GEIGY AG)<br>29. Januar 1997 (1997-01-29)<br>das ganze Dokument                               | 1-5                |
| A          | EP 0 098 808 A (CIBA GEIGY AG)<br>18. Januar 1984 (1984-01-18)<br>das ganze Dokument                               | 1-5                |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. September 2003

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

24/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Von Daacke, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Nationales Abdruckzeichen

PCT/EP 03/05968

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0094911   | A                             | 23-11-1983                        | AT 22104 T 15-09-1986         |
|  |                               |                                   | AU 568298 B2 24-12-1987       |
|  |                               |                                   | AU 1444783 A 24-11-1983       |
|  |                               |                                   | BR 8302570 A 17-01-1984       |
|  |                               |                                   | CA 1236105 A1 03-05-1988      |
|  |                               |                                   | CS 236794 B2 15-05-1985       |
|  |                               |                                   | DD 209832 A5 23-05-1984       |
|  |                               |                                   | DD 209832 C4 18-12-1985       |
|  |                               |                                   | DE 3366011 D1 16-10-1986      |
|  |                               |                                   | DK 217683 A ,B, 18-11-1983    |
|  |                               |                                   | EP 0094911 A2 23-11-1983      |
|  |                               |                                   | ES 8406482 A1 01-11-1984      |
|  |                               |                                   | HU 190489 B 29-09-1986        |
|  |                               |                                   | JP 1746176 C 25-03-1993       |
|  |                               |                                   | JP 4025273 B 30-04-1992       |
|  |                               |                                   | JP 58210084 A 07-12-1983      |
|  |                               |                                   | KR 9006751 B1 20-09-1990      |
|  |                               |                                   | PL 242009 A1 13-08-1984       |
|  |                               |                                   | SU 1225489 A3 15-04-1986      |
|  |                               |                                   | US 4579949 A 01-04-1986       |
|  |                               |                                   | ZA 8303468 A 29-02-1984       |
| EP 0133156   | A                             | 13-02-1985                        | CA 1230341 A1 15-12-1987      |
|  |                               |                                   | DE 3484782 D1 14-08-1991      |
|  |                               |                                   | EP 0133156 A2 13-02-1985      |
|  |                               |                                   | JP 1758542 C 20-05-1993       |
|  |                               |                                   | JP 4042431 B 13-07-1992       |
|  |                               |                                   | JP 60035056 A 22-02-1985      |
|  |                               |                                   | US 4585878 A 29-04-1986       |
| EP 0755933   | A                             | 29-01-1997                        | US 4666455 A 19-05-1987       |
|  |                               |                                   | CA 2179582 A1 23-12-1996      |
|  |                               |                                   | DE 59608944 D1 02-05-2002     |
|  |                               |                                   | EP 0755933 A1 29-01-1997      |
|  |                               |                                   | JP 9025424 A 28-01-1997       |
| EP 0098808   | A                             | 18-01-1984                        | US 5817832 A 06-10-1998       |
|  |                               |                                   | DE 3367931 D1 15-01-1987      |
|  |                               |                                   | EP 0098808 A2 18-01-1984      |
|  |                               |                                   | JP 1735782 C 26-02-1993       |
|  |                               |                                   | JP 4014144 B 11-03-1992       |
|  |                               |                                   | JP 59024758 A 08-02-1984      |
|  |                               |                                   | US 4613669 A 23-09-1986       |